

hardening or stereo-lithography, printing plates, screen printing masks, photoresists for printed electronic circuits, adhesives and reliefs or as coating for optical fibres or coating or sealant for electronic devices (all claimed). (I) are also useful as initiators for emulsion polymerisation, polymerisation for fixing ordered states of liquid crystalline monomers and oligomers, initiators for fixing dyes to organic materials and for curing powder lacquers, including thick pigmented coatings. (II) are useful as intermediates for (I).

ADVANTAGE

(I) have high resistance to hydrolysis, are very readily soluble in mixts. to be polymerised and are only very slightly volatile. Compsns. cured using (I) have low yellowness values and high gloss.

CLAIMED COMPOSITION

The photopolymerisable compsn. contains ethylenically unsatd. photopolymerisable cpd(s), (I) and opt. other photoinitiators (II) and/or other additives.

PREFERRED COMPOUND

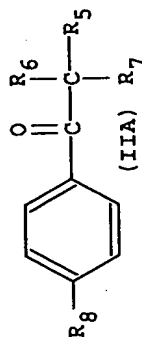
R₁, R₂ = 4-8C tert. alkyl; or esp. phenyl, opt. mono- to tetra- substd. by halogen, 1-4C alkyl and/or 1-4C alkoxy;

more esp. R₁ is R₂ partic. 2,6- or 2,4,6-substd. phenyl, with 1-4C alkyl or 1-4C alkoxy substituents, more partic. 2,6-dimethoxyphenyl or 2,4,6-trimethylphenyl;

R₃, R₄ = cyclopentyl, benzyl, opt. mono- to tetra-substd. by halogen, 1-8 C alkyl and/or 1-12C alkoxy; or esp. 1-12C alkyl; cyclohexyl; or phenyl, opt. mono- to tetra-substd. by halogen or esp. 1-8 C alkyl and/or 1-12C alkoxy; more esp. R₃ is R₄ partic. 4-8 C alkyl; cyclohexyl; or phenyl, opt. mono- to tri-substd. by 1-8C alkyl and/or 1-8C alkoxy; and

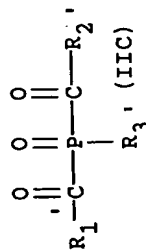
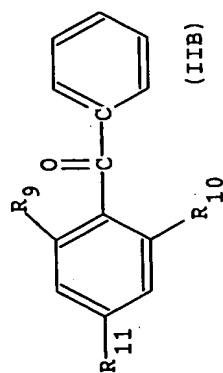
X = Y partic. O.

(II) pref. are acyl cpds. of formula (IIA-C) or mixts. of these:



DE 19618720-A+1

97-044005/05



R₅, R₆ = H, 1-6C alkyl, phenyl, 1-16C alkoxy or -O(CH₂CH₂O)_q-(1-16C)-alkyl;
 q = 1-20; or
 CR₅R₆ = cyclohexyl;

R₇ = OH, 1-16C alkoxy or -O(CH₂CH₂O)_q-(1-16C)-alkyl but not all of
 R₅ - R₇ are 1-16C alkoxy or -O(CH₂CH₂O)_q-(1-16C)-alkyl;

R₈ = H, 1-18C alkyl, 1-18C alkoxy, -OCH₂CH₂-OR₁₂, CH₂=C(CH₃)-, -
 [CH₂-C(CH₃)(A)]_l-;
 l = 2-10;

A = -Phe-CO-CR₃R₆R₇;

Phe = 1,4-phenylene;

R₉ - R₁₁ = H or Me;

R₁₂ = H, -CO-CH=CH₂ or -CO-C(Me)=CH₂;

R₁' - R₄ = as R₁ - R₄.

The compsn. contains 0.05-15, esp. 0.1-5 wt. % photoinitiator(s).

Photopolymerisation is carried out with light of wavelength 200-600 nm.

The prodn. of materials from the compsn. is carried out by bulk cure or stereo-lithography.

In the prodn. of reliefs, the coated substrate is exposed selectively and the unexposed areas are removed with a solvent.

DE 19618720-A+2

PREPARATION

(I; X = Y = O or X = Y = S) is prepd. from (IA) by oxidn. (e.g. with H_2O_2 , organic peroxy cpds. e.g. peracetic acid, or air) or reaction with S.

(I; X = O, Y = S) is prepd. by partial oxidn. of (IA) and reaction with S, followed by sepn., e.g. by distn. or chromatography.

(IA) is prepd. e.g. by:

(a) reacting trimethyl silylated phosphines with acid chlorides (ref. D. Fenske, E. Langer, M. Heymann and H.J. Becker, Chem. Ber., 109, 359-362 (1976));

(b) direct reaction of the corresp. di-K diaryl- or dialkyl-bisphosphines with acid chlorides;

(c) reacting a mono-acylphosphine with NEt_3 and CCl_4 (ref. Y.A. Veits, E.G. Neganova, M.V. Filippov, A.A. Borsisenko and Y.L.

Foss, J. Gen. Chem. (USSR) 61, 114 (1991); or

(d) reacting a mono-acylphosphine with trimethylsilyl amino-Hg (ref. G. Becker, O. Mundt and M. Roessler, Z. anorg. allg. Chem. 468, 55-67 (1980)).

EXAMPLE

5.9 g (0.022 mole) H_2O_2 -Urea adduct were added in portions to a soln. of 5 g (0.011 mole) 1,2-bis(2,4-di-pent-oxy phenyl)-1,2-

bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)diphosphine in 50 ml CH_2Cl_2 . The mixt. was stirred at 20-30 ° C for 2 hrs., filtered and evaporated to dryness. Purificn. by chromatography gave 1,2-bis(2,4-di-pent-oxy phenyl)-1,2-bis(2,4,5,6-trimethylbenzoyl) diphosphine oxide (I-1) as a yellow resin in a yield of 21 g (38.9% of the theory). A UV-curable white lacquer was prepd. by mixing 67.5 pts.wt. polyester acrylate oligomer, 5.0 pts.wt. hexanediol diacrylate, 2.5 pts.wt. trimethylolpropane triacrylate and 25.0 pts.wt. rutile titanium dioxide. (I-1) was added in a concn. of 2 wt.%. The lacquer was applied to coil-coated sheet Al in a thickness of 100 μm and cured under an 80 W/cm medium pressure Hg lamp. (STC)
(16pp0016DwgNo.0/0)

DE 19618720-A/3

<p>97-044005/05 A60 E11 G02 (G03 G07) CIBA 95.05.12 CIBA GEIGY AG *DE 19618720-A1 95.05.12 95CH-001395 (96.11.14) C07F 9/53, C08F 2/46, C09D 4/00, 11/02, 129/10, 163/10, 167/07, 171/00, 175/16, C09J 185/02, G03F 7/028, H01L 23/29 Hydrolysis resistant soluble bis:acyl-bis:phosphine oxide and sulphide - prepd. from corresp. phosphine useful in photopolymerisable compsns. for coating, ink, stereo:lithography, photoresist, adhesive or sealant C97-014149 Addnl. Data: LEPPARD D G, HUG G 96.05.09 96DE-1018720</p>	<p>A(2-A9, 8-C, 8-C1, 8-C4, 11-C2B) E(5-G1, 5-G2, 5-G3C) G(2-A3, 2-A4A, 3-B2, 6-D4, 6-F3B, 6-F3C, 6-F3D) naphthyl or biphenyl gp., opt. substd. by halogen, 1-4C alkyl and/or 1-4C alkoxy; R₃, R₄ = 1-18C alkyl, or a cyclopentyl, cyclohexyl, phenyl, phenyl-(1-4C)-alkyl, naphthyl or biphenyl gp., opt. substd. by halogen, 1-12C alkyl and/or 1-12C alkoxy; or R₁ + R₂ and/or R₃ + R₄ = 5-6-membered heterocycle contg. S or N. Also claimed are: (a) the corresp. bisacylphosphine (IA), with the exception of cpds. in which R₁ - R₄ = phenyl or t-Bu if R₁ = R₂ = R₃ = R₄ or R₁ = R₂ and R₃ = R₄; (b) photopolymerisable compsns. contg. (I) as photoinitiator; (c) a method for photopolymerisation of ethylenically unsatd. cpds.; and (d) a substrate with hardened coating(s) of the compsn.</p>
<p>Bisacyl-bisphosphine oxides and sulphides of formula (I) are new:</p> $ \begin{array}{c} \text{O} \quad \text{X} \quad \text{Y} \quad \text{O} \\ \quad \quad \quad \\ \text{R}_1 - \text{C} - \text{P} - \text{P} - \text{C} - \text{R}_2 \\ \quad \quad \quad \\ \text{R}_3 \quad \text{R}_4 \end{array} \quad (\text{I}) $ <p>X, Y = O or S; R₁, R₂ = 4-8C tert. alkyl, or a cyclopentyl, cyclohexyl, phenyl,</p>	<p><u>USE</u> The compsn. is used for making paints, esp. white lacquers for wood and metals or clear lacquers, pigmented lacquers, clear or pigmented aq. dispersions, printing inks, 3D mouldings by bulk DE 19618720-A+</p>

37



①⑨ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Offenlegungsschrift
⑩ DE 196 18 720 A 1

⑳ Aktenzeichen: 196 18 720.6
㉔ Anmeldetag: 9. 5. 96
㉕ Offenlegungstag: 14. 11. 96

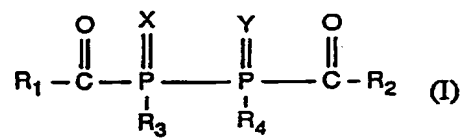
⑤① Int. Cl.⁸:
C 07 F 9/53
C 09 D 4/00
C 09 D 163/10
C 09 D 167/07
C 09 D 175/16
C 09 D 171/00
C 09 D 129/10
C 09 D 11/02
C 08 F 2/46
H 01 L 23/29
C 09 J 185/02
G 03 F 7/028

DE 196 18 720 A 1

③① Unionspriorität: ③② ③③ ③①
12.05.95 CH 1395/95
⑦① Anmelder:
Ciba-Geigy AG, Basel, CH
⑦④ Vertreter:
Zumstein & Klingseisen, 80331 München

⑦② Erfinder:
Leppard, David George, Dr., Marly, CH; Hug,
Gebhard, Fribourg, CH

⑤④ Bisacyl-bisphosphine, -oxide und -sulfide
⑤⑦ Verbindungen der Formel I



worin X und Y unabhängig voneinander Sauerstoff oder Schwefel bedeuten, R₁ und R₂ unabhängig voneinander C₄-C₈-tertiär-Alkyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Phenyl, Naphthyl und Biphenyl bedeuten, wobei die Reste Cyclopentyl, Cyclohexyl, Phenyl, Naphthyl und Biphenyl unsubstituiert oder mit Halogen, C₁-C₄-Alkyl und/oder C₁-C₄-Alkoxy substituiert sind, oder R₁ und R₂ für einen S- oder N-haltigen 5- oder 6gliedrigen heterocyclischen Ring stehen, R₃ und R₄ unabhängig voneinander C₁-C₁₈-Alkyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Phenyl, Phenyl(C₁-C₄-Alkyl), Naphthyl oder Biphenyl bedeuten, wobei die Reste Cyclopentyl, Cyclohexyl, Phenyl, Phenyl(C₁-C₄-Alkyl), Naphthyl und Biphenyl unsubstituiert oder mit Halogen, C₁-C₁₂-Alkyl und/oder C₁-C₁₂-Alkoxy substituiert sind, oder R₃ und R₄ für einen S- oder N-haltigen 5- oder 6gliedrigen heterocyclischen Ring stehen, sind als Photoinitiatoren zur Härtung von ethylenisch ungesättigte Bindungen enthaltenden Substanzen geeignet.

DE 196 18 720 A 1

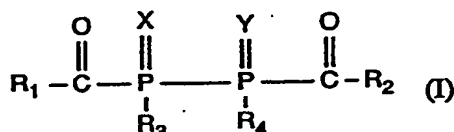
Beschreibung

Die Erfindung betrifft Bisacyl-bisphosphinoxid- und -sulfid Verbindungen, sowie Bisacyl-bisphosphine als deren Edukte, Zusammensetzungen enthaltend die Oxid- bzw. Sulfid- Verbindungen und die Verwendung dieser Verbindungen als Photoinitiatoren zur Photopolymerisation von ethylenisch ungesättigten Verbindungen.

Bisacylphosphinoxidverbindungen sind als Photoinitiatoren bekannt. Solche Verbindungen sind z. B. in der GB-A 2259704 und den US-A 4792632 und US-A 4868091 beschrieben. Die Herstellung einiger Bisacylbisphosphine ist in der Literatur offenbart. So beschreiben beispielsweise G. Becker, O. Mundt und M. Rössler in Z. anorg. allg. Chem. 468, 55—67 (1980) die Herstellung und Bestimmung der Kristallstruktur von 1,2-Bis-(2,2-dimethylpropionyl)-1,2-diphenyldiphosphan. D. Fenske, E. Langer, M. Heymann und H.J. Becker stellen in Chem. Ber. 109, 359—362 (1976) u. a. die Synthese von 1,2-Diphenyl-1,2-dibenzoyl-diphosphan vor.

In der Technik besteht für den umfangreichen Anwendungsbereich von Photoinitiatoren weiterhin ein Bedarf an Photoinitiatoren mit guten Härtungseigenschaften.

Es wurde nun gefunden, daß die Verbindungen der Formel I



worin

X und Y unabhängig voneinander Sauerstoff oder Schwefel bedeuten,

R₁ und R₂ unabhängig voneinander C₄—C₈-tertiär-Alkyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Phenyl, Naphthyl und Biphenyl bedeuten, wobei die Reste Cyclopentyl, Cyclohexyl, Phenyl, Naphthyl und Biphenyl unsubstituiert oder mit Halogen, C₁—C₄-Alkyl und/oder C₁—C₄-Alkoxy substituiert sind, oder R₁ und R₂ für einen S- oder N-haltigen 5- oder 6gliedrigen heterocyclischen Ring stehen,

R₃ und R₄ unabhängig voneinander C₁—C₁₈-Alkyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Phenyl, Phenyl(C₁—C₄-Alkyl), Naphthyl oder Biphenyl bedeuten, wobei die Reste Cyclopentyl, Cyclohexyl, Phenyl, Phenyl(C₁—C₄-Alkyl), Naphthyl und Biphenyl unsubstituiert oder mit Halogen, C₁—C₁₂-Alkyl und/oder C₁—C₁₂-Alkoxy substituiert sind, oder R₃ und R₄ für einen S- oder N-haltigen 5- oder 6gliedrigen heterocyclischen Ring stehen, solche Eigenschaften besitzen.

R₁ und R₂ als C₄—C₈-tertiär-Alkyl sind z. B. tert.-Butyl, 1,1-Dimethyl-prop-1-yl, 1-Ethyl-1-methyl-prop-1-yl, 1,1-Dimethyl-but-1-yl, 1,1-Dimethyl-hex-1-yl, oder 1,1,3,3-Tetramethyl-but-1-yl

R₃ und R₄ als C₁—C₁₈-Alkyl sind linear oder verzweigt und bedeuten beispielsweise Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec-Butyl, iso-Butyl, tert-Butyl, Pentyl-Hexyl, Heptyl, 2,4,4-Trimethylpentyl, 2-Ethylhexyl, Octyl, Nonyl, Decyl, Dodecyl, Tetradecyl, Heptadecyl oder Octadecyl, insbesondere C₄—C₁₂-Alkyl, vorzugsweise C₄—C₈-Alkyl, z. B. Pentyl und Octyl.

R₁, R₂, R₃ und R₄ als substituiertes Cyclopentyl, Cyclohexyl, Phenyl, Naphthyl oder Biphenyl sind ein- bis vierfach, z. B. ein-, zwei- oder dreifach, insbesondere zwei- oder dreifach substituiert.

So sind die Cyclopentyl-, Cyclohexyl-, Phenyl-, Naphthyl- oder Biphenylreste z. B. mit linearem oder verzweigtem C₁—C₁₂- bzw. C₁—C₄-Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, s-Butyl, t-Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl, 2,4,4-Trimethylpentyl, 2-Ethylhexyl, Octyl, Nonyl, Decyl oder Dodecyl oder mit linearem oder verzweigtem C₁—C₁₂-Alkoxy, bzw. C₁—C₄-Alkoxy wie Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, i-Propoxy, n-Butoxy, i-Butoxy, s-Butoxy, t-Butoxy, Pentoxy, Hexyloxy, Heptyloxy, 2,4,4-Trimethylpentyloxy, 2-Ethylhexyloxy, Octyloxy, Nonyloxy, Decyloxy oder Dodecyloxy, substituiert.

Bevorzugte Substituenten für R₁, R₂, R₃ und R₄ als Phenyl, Naphthyl oder Biphenyl sind insbesondere Methyl und Methoxy.

Halogen bedeutet Fluor, Chlor, Brom und Iod, insbesondere Chlor und Brom, vorzugsweise Chlor.

Stehen R₁ und R₂ für einen S- oder N-haltigen 5- oder 6gliedrigen heterocyclischen Ring, so bedeuten sie z. B. Furyl, Thienyl, Pyrrol, Pyridyl, Indolyl, Benzoxazolyl, Dioxolyl, Dioxyl, Benzimidazolyl oder Benzthiazolyl. Bevorzugt enthält ein solcher heterocyclischer Rest 3 bis 12, insbesondere 3 bis 5 C-Atome. Substituierte (z. B. mit 1—3, insbesondere 1 oder 2 Substituenten) heterocyclische Reste sind z. B. Dimethylpyridyl, Methylchinolyl, Dimethyl-pyrrol, Methoxyfuryl, Dimethoxypyridyl oder Difluorpyridyl.

R₃ und R₄ als Phenyl(C₁—C₄-Alkyl) bedeuten beispielsweise Benzyl, 1-Phenylethyl, 2-Phenylethyl oder α,α-Dimethylbenzyl, bevorzugt Benzyl.

Bevorzugt sind Verbindungen der Formel I, worin R₁ und R₂ unabhängig voneinander C₄—C₈-tertiär-Alkyl, unsubstituiertes oder ein- bis vierfach mit Halogen C₁—C₄-Alkyl und/oder C₁—C₄-Alkoxy substituiertes Phenyl bedeuten.

Weitere interessante Verbindungen der Formel I sind solche, worin R₁ und R₂ unabhängig voneinander unsubstituiertes oder ein- bis vierfach mit Halogen, C₁—C₄-Alkyl und/oder C₁—C₄-Alkoxy substituiertes Phenyl bedeuten.

Hervorzuheben sind Verbindungen der Formel I, worin R₃ und R₄ unabhängig voneinander C₁—C₁₂-Alkyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, unsubstituiertes oder ein- bis vierfach mit Halogen, C₁—C₈-Alkyl und/oder C₁—C₁₂-Alkoxy substituiertes Phenyl oder unsubstituiertes oder ein- bis vierfach mit Halogen, C₁—C₈-Alkyl und/oder C₁—C₁₂-Alkoxy substituiertes Benzyl darstellen.

Insbesondere sind solche Verbindungen der Formel I bevorzugt, worin R₃ und R₄ unabhängig voneinander

C₄—C₁₂-Alkyl, Cyclohexyl, unsubstituiertes oder ein- bis vierfach mit C₁—C₈-Alkyl und/oder C₁—C₁₂-Alkoxy substituiertes Phenyl bedeuten.

Interessante Verbindungen der Formel I sind insbesondere solche, worin R₁ und R₂ gleich sind.

Außerdem bevorzugt sind die Verbindungen der Formel I, worin R₃ und R₄ gleich sind.

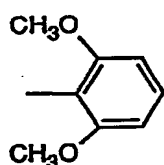
Ebenfalls bevorzugt sind Verbindungen der Formel I, worin R₁ und R₂ in 2,6- oder 2,4,6-Position substituiertes Phenyl bedeuten.

Weitere bevorzugte Verbindungen der Formel I sind die, worin R₁ und R₂ mit C₁—C₄-Alkyl substituiertes Phenyl bedeuten.

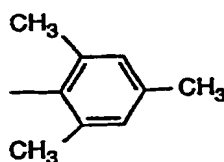
Interessant sind außerdem Verbindungen der Formel I, worin R₁ und R₂ mit C₁—C₄-Alkoxy substituiertes Phenyl bedeuten.

Andere bevorzugte Verbindungen der Formel I sind solche, worin R₃ und R₄ C₄—C₈-Alkyl, Cyclohexyl, unsubstituiertes Phenyl oder ein- bis dreifach mit C₁—C₈-Alkyl und/oder C₁—C₈-Alkoxy substituiertes Phenyl bedeuten.

Weitere interessante Verbindungen der Formel I sind die, worin R₁ und R₂ eine Gruppe der Formel II oder III darstellen



(II)



(III)

Außerdem bevorzugt sind Verbindungen der Formel I, worin X und Y gleich sind.

Insbesondere bevorzugt sind Verbindungen der Formel I, worin X und Y für Sauerstoff stehen.

Beispiele für erfindungsgemäße Verbindungen sind:

1,2-Bis(2,6-dimethoxybenzoyl)-1,2-bis(2,4,4-trimethylpentyl)diphosphinoxid

1,2-Bis(2,6-dimethoxybenzoyl)-1,2-bis(2-methylpropyl)diphosphinoxid

1,2-Bis(2,6-dimethoxybenzoyl)-1,2-bis(benzyl)diphosphinoxid

1,2-Bis(2,6-dimethoxybenzoyl)-1,2-bis(phenyl)diphosphinoxid

1,2-Bis(2,6-dimethoxybenzoyl)-1,2-bis(2,4-dipentoxyphenyl)diphosphinoxid

1,2-Bis(2,6-dimethoxybenzoyl)-1,2-bis(butyl)diphosphinoxid

1,2-Bis(2,6-dichlorobenzoyl)-1,2-bis(phenyl)diphosphinoxid

1,2-Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-1,2-bis(2,4,4-trimethylpentyl)diphosphinoxid

1,2-Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-1,2-bis(phenyl)diphosphinoxid

1,2-Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-1,2-bis(phenyl)diphosphinsulfid

1,2-Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-1,2-bis(tert-butyl)diphosphinoxid

1,2-Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-1,2-bis(cyclohexyl)diphosphinoxid

1,2-Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-1,2-bis(n-butyl)diphosphinoxid

1,2-Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-1,2-bis(ethyl)diphosphinoxid

1,2-Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-1,2-bis(4-methoxyphenyl)diphosphinoxid

1,2-Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-1,2-bis(2,5-dimethylphenyl)diphosphinoxid

1,2-Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-1,2-bis(2,4,6-trimethylphenyl)diphosphinoxid

1,2-Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-1,2-bis(butyl)diphosphinsulfid

1,2-Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-1,2-bis(phenyl)diphosphinoxid

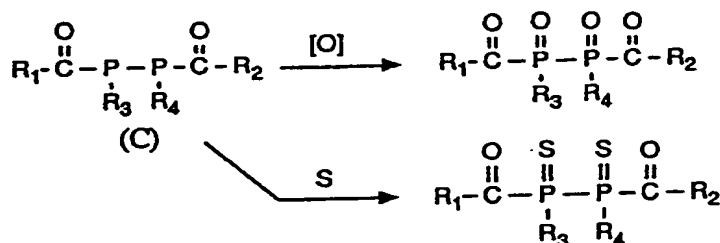
1,2-Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-1,2-bis(2-methylpropyl)diphosphinoxid

1,2-Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-1,2-bis(4-butoxy-2,6-dimethylphenyl)diphosphinoxid,

1,2-Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-1,2-bis(2,4-dipentoxyphenyl)diphosphinoxid,

1-(2,6-Dimethoxybenzoyl)-2-(2,4,6-trimethylbenzoyl)-1,2-bis(2-methylpropyl)-diphosphinoxid.

Die erfindungsgemäßen Bisacyl-Bisphosphin-oxide bzw. -sulfide der Formel I lassen sich beispielsweise durch Oxidierung der entsprechenden Phosphine (C) bzw. durch deren Umsetzung mit Schwefel herstellen:



R₁, R₂, R₃ und R₄ haben die oben angegebenen Bedeutungen.

Als Oxidationsmittel für die Herstellung der Oxide eignen sich vor allem Wasserstoffperoxid und organische Peroxyverbindungen, beispielsweise Peressigsäure oder Luft.

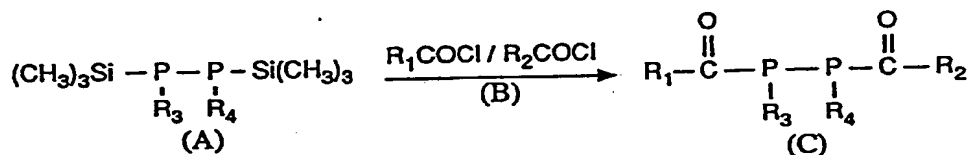
Die Reaktion erfolgt zweckmäßig in einem geeigneten inerten Lösungsmittel. Als Lösemittel sind z. B. vor allem Kohlenwasserstoffe geeignet, wie z. B. Alkane und Alkangemische, Cyclohexan, Benzol, Toluol oder Xylol. Die Reaktion wird je nach Lösemittel und verwendeten Edukten bei unterschiedlichen Temperaturen durchgeführt, z. B. bei 10–120° C, vorzugsweise 20–80° C. Die entstandenen Produkte werden nach allgemein üblichen Methoden, z. B. durch Abfiltrieren oder Destillieren isoliert.

Die Umsetzung von Phosphinen mit Schwefel ist z. B. in der DE-A 30 34 697 für die Herstellung von Monoacylphosphinsulfiden beschrieben. Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Sulfide werden z. B. die entsprechenden Phosphine in Substanz oder gegebenenfalls in einem geeigneten inerten Lösungsmittel, wie z. B. einem Kohlenwasserstoff wie Toluol, Cyclohexan, Chlorbenzol, oder einem aliphatischen oder aromatischen Ether, wie z. B. Dibutylether, Dioxan, Diethylenglycoldimethylether oder Diphenylether, mit einer äquimolaren Menge an elementarem Schwefel umgesetzt. Das entstehende Bisacyl-bisphosphinsulfid, bzw. dessen Lösung wird durch Filtration von gegebenenfalls noch vorhandenem Schwefel abgetrennt. Die Reaktion wird zweckmäßig in einer Inertgasatmosphäre aus z. B. Stickstoff, Argon oder Kohlendioxid, vorzugsweise Stickstoff, durchgeführt. Die Reaktionstemperaturen liegen, je nach Lösungsmittel und den verwendeten Edukten, zwischen 20 bis 200° C, insbesondere bei 60 bis 120° C. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels läßt sich das entstandene Sulfid durch Destillation oder Umkristallisieren in reiner Form isolieren.

Verbindungen der Formel I, worin X Sauerstoff und Y Schwefel ist, werden hergestellt, indem ein Phosphin (C) nach dem oben beschriebenen Verfahren zunächst teiloxidiert und anschließend wie oben beschrieben mit Schwefel umgesetzt wird. Das resultierende Produktgemisch kann durch allgemein übliche Trennmethoden, wie z. B. Destillation oder Chromatographie aufgetrennt werden.

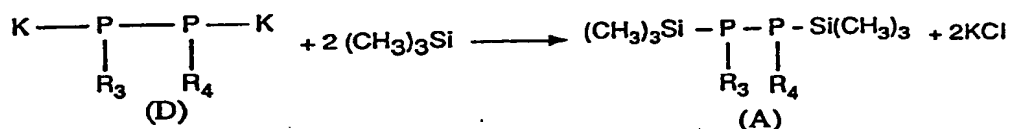
Die erfindungsgemäßen Oxide und Sulfide der Formel I können gegebenenfalls auch nach allgemein üblichen Methoden, wie z. B. durch Kristallisation oder Chromatographie gereinigt werden.

Herstellungsmethoden für Bisacyl-Bisphosphine (C) sind aus dem Stand der Technik bekannt. So werden die Verbindungen z. B. nach einer Methode von D. Fenske, E. Langer, M. Heymann und H.J. Becher, Chem. Ber. 109, 359–362 (1976) durch Umsetzung der trimethylsilylierten Phosphine (A) mit Säurechloriden (B) hergestellt:

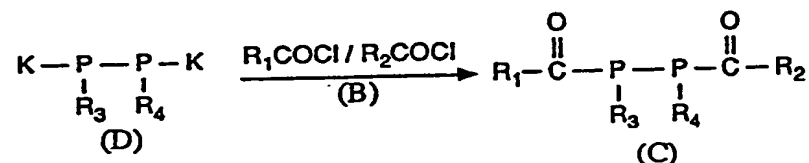


R₁, R₂, R₃ und R₄ haben die gleichen Bedeutungen wie oben angegeben.

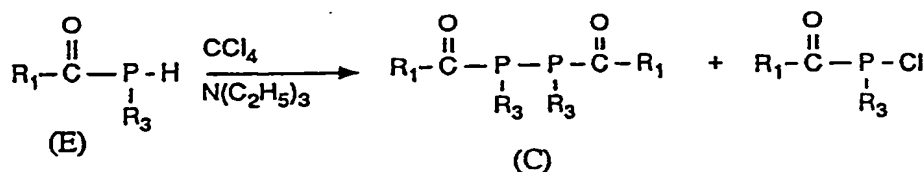
Die silylierten Phosphine (A) können beispielsweise nach der von M. Baudler, H. Hallab, A. Zarkadas und E. Tolls in Chem. Ber. 106, 3962-3969 (1973) beschriebenen Methode erhalten werden:



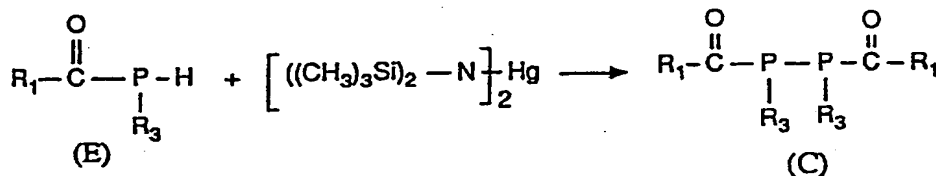
Echkeit die Bisacyl-bisphosphine (C) herzustellen ist die direkte Umsetzung der entsprechenden Dikalium-diaryl bzw. -dialkylbisphosphine (D) mit Säurechloriden (B):



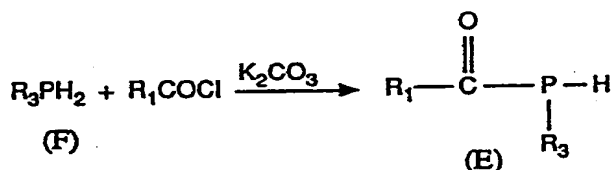
Die Bisacyl-Bisphosphine (C) lassen sich beispielsweise auch erhalten, indem ein Monoacylphosphin (E) mit Triethylamin und Tetrachlorkohlenstoff umgesetzt wird. Diese Methode ist von Y.A. Veits, E.G. Neganova, M.V. Filippov, A.A. Borsisenko und Y.L. Foss in J. Gen. Chem. (USSR) 61, 1.1, 114 (1991) [Übersetzt aus Zhurnal Obshchei Khimii, Vol. 61, 130–135 (1991)] beschrieben worden:



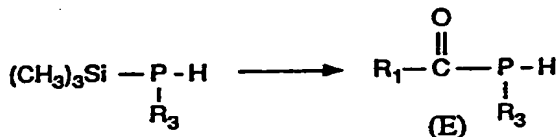
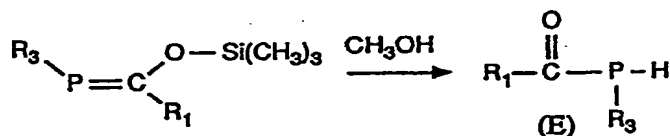
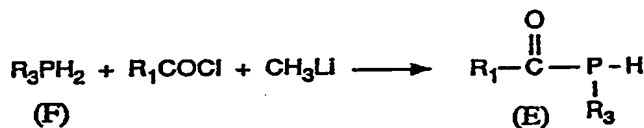
Ein weiterer Syntheseweg zur Herstellung von (C) ist die von G. Becker, O. Mundt und M. Rössler in Z. anorg. allg. Chem. 468, 55–67 (1980) beschriebene Reaktion eines Monoacylphosphins (E) mit Trimethylsilylamin-quecksilber:



Die Herstellung der Monoacylphosphine (E) ist allgemein bekannt und erfolgt z. B. durch Reaktion von dem entsprechenden Phosphin (F) mit einem Säurechlorid nach K. Issleib, Z. Naturforsch. B 22, 784 (1967):



oder nach G. Becker, M. Rössler und E. Schneider in Z. anorg. allg. Chem. 439, 121–133 (1978):

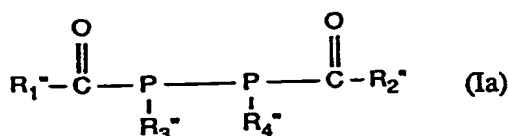


Verbindungen der Formel I, worin R_3 und R_4 , sowie R_1 und R_2 nicht identisch sind, werden durch Einsatz von verschiedenen Edukten (E) oder (F) mit den entsprechenden Substitutionen (R_1 bzw. R_2 , sowie R_3 bzw. R_4) gewonnen.

Die Bis-Kalium-bisphosphinverbindungen (D) lassen sich beispielsweise nach (a) K. Issleib und K. Krech, Chem. Ber. 98, 2545 (1965) oder (b) K. Issleib, Chem. Ber. 99, 1310 (1966) durch Reaktion von Alkyl- (a) bzw. Arylcyclophosphanen (b) mit Kalium herstellen.

Die Herstellung der Cyclophosphane ist aus der Literatur ebenfalls bekannt und z. B. von K. Issleib und B. Mitterling in Z. Naturforsch. 15b, 267 (1960) oder W. Kuchen und H. Buchwald in Angew. Chem. 68 791 (1956) oder L. Horner, H. Hoffmann und P. Beck in Chem. Ber. 91 1583 (1958) beschrieben.

Die Herstellung der Säurechloride erfolgt nach allgemein bekannten Methoden aus dem Stand der Technik. Erfindungsgemäß sind auch Bisacylbisphosphinverbindungen der Formel Ia



worin R_1'' und R_2'' unabhängig voneinander C_4 – C_8 -tertiär-Alkyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Phenyl, Naphthyl und Biphenyl bedeuten, wobei die Reste Cyclopentyl, Cyclohexyl, Phenyl, Naphthyl und Biphenyl unsubstituiert oder mit Halogen, C_1 – C_4 -Alkyl und/oder C_1 – C_4 -Alkoxy substituiert sind, oder R_1 und R_2 für einen S- oder N-haltigen 5- oder 6gliedrigen heterocyclischen Ring stehen,

R_3'' und R_4'' unabhängig voneinander C_1 – C_{18} -Alkyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Phenyl, Phenyl(C_1 – C_4 -Alkyl), Naphthyl oder Biphenyl bedeuten, wobei die Reste Cyclopentyl, Cyclohexyl, Phenyl, Phenyl(C_1 – C_4 -Alkyl), Naphthyl und Biphenyl unsubstituiert oder mit Halogen, C_1 – C_{12} -Alkyl und/oder C_1 – C_{12} -Alkoxy substituiert sind, oder R_3'' und R_4'' für einen S- oder N-haltigen 5- oder 6gliedrigen heterocyclischen Ring stehen, mit der Maßgabe, daß, wenn R_1'' , R_2'' , R_3'' und R_4'' für gleiche Reste stehen oder R_1 und R_2'' gleiche Reste bedeuten und gleichzeitig R_3'' und R_4'' gleiche Reste bedeuten, R_1'' , R_2'' , R_3'' und R_4'' weder Phenyl noch tert-Butyl sind.

R_1'' , R_2'' , R_3'' und R_4'' können die gleichen Bedeutungen haben, wie für R_1 , R_2 , R_3 und R_4 angegeben.

Die Verbindungen der Formel Ia sind, wie oben dargelegt, wertvolle Zwischenprodukte für der Herstellung der Verbindungen der Formel I.

Erfindungsgemäß können die Verbindungen der Formel I als Photoinitiatoren für die Photopolymerisation von ethylenisch ungesättigten Verbindungen bzw. Gemischen, die solche Verbindungen enthalten, verwendet werden.

Diese Verwendung kann auch in Kombination mit einem anderen Photoinitiator und/oder anderen Additiven erfolgen.

Die Erfindung betrifft daher auch photopolymerisierbare Zusammensetzungen, enthaltend

- (a) mindestens eine ethylenisch ungesättigte photopolymerisierbare Verbindung und
- (b) als Photoinitiator mindestens eine Verbindung der Formel I.

Dabei kann die Zusammensetzung neben der Komponente (b) noch weitere Additive enthalten, und die Komponente (b) kann ein Gemisch aus Photoinitiatoren der Formel I und anderen Photoinitiatoren sein.

Die ungesättigten Verbindungen können eine oder mehrere olefinische Doppelbindungen enthalten. Sie können niedermolekular (monomer) oder höhermolekular (oligomer) sein. Beispiele für Monomere mit einer Doppelbindung sind Alkyl- oder Hydroxyalkyl-acrylate oder -methacrylate, wie z. B. Methyl-, Ethyl-, Butyl-, 2-Ethylhexyl- oder 2-Hydroxyethylacrylat, Isobornylacrylat, Methyl- oder Ethylmethacrylat. Interessant sind auch Silicon-acrylate. Weitere Beispiele sind Acrylnitril, Acrylamid, Methacrylamid, N-substituierte (Meth)acrylamide, Vinylester wie Vinylacetat, Vinylether wie Isobutylvinylether, Styrol, Alkyl- und Halogenstyrole, N-Vinylpyrrolidon, Vinylchlorid oder Vinylidenchlorid.

Beispiele für Monomere mit mehreren Doppelbindungen sind Ethylenglykol-, Propylenglykol-, Neopentylglykol-, Hexamethylenglykol- oder Bisphenol-A-diacrylat, 4,4'-Bis(2-acryloyloxyethoxy)-diphenylpropan, Trimethylolpropan-triacrylat, Pentaerythrit-triacrylat oder -tetraacrylat, Vinylacrylat, Divinylbenzol, Divinylsuccinat, Diallylphthalat, Triallylphosphat, Triallylisocyanurat oder Tris-(2-acryloylethyl)isocyanurat.

Beispiele für höhermolekulare (oligomere) mehrfach ungesättigte Verbindungen sind acrylierte Epoxidharze, acrylierte oder Vinylether- oder Epoxy-Gruppen enthaltende Polyester, Polyurethane und Polyether. Weitere Beispiele für ungesättigte Oligomere sind ungesättigte Polyesterharze, die meist aus Maleinsäure, Phthalsäure und einem oder mehreren Diolen hergestellt werden und Molekulargewichte von etwa 500 bis 3000 besitzen. Daneben können auch Vinylether-Monomere und -Oligomere, sowie maleat-terminierte Oligomere mit Polyester-, Polyurethan-, Polyether-, Polyvinylether- und Epoxidhauptketten eingesetzt werden. Insbesondere Kombinationen von Vinylethergruppen tragenden Oligomeren und Polymeren, wie sie in der WO 90/01512 beschrieben sind, sind gut geeignet. Aber auch Copolymere aus Vinylether und Maleinsäure funktionalisierten Monomeren kommen in Frage. Solche ungesättigten Oligomere kann man auch als Prepolymere bezeichnen.

Besonders geeignet sind z. B. Ester von ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren und Polyolen oder Polyepoxid- und Polymere mit ethylenisch ungesättigten Gruppen in der Kette oder in Seitengruppen, wie z. B. ungesättigte Polyester, Polyamide und Polyurethane und Copolymere hiervon, Polybutadien und Butadien-Copolymere, Polyisopren und Isopren-Copolymere, Polymere und Copolymere mit (Meth)Acrylgruppen in Seitenketten, sowie Mischungen von einem oder mehreren solcher Polymerer.

Beispiele für ungesättigte Carbonsäuren sind Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure, Itaconsäure, Zimtsäure, ungesättigte Fettsäuren wie Linolensäure oder Ölsäure. Bevorzugt sind Acryl- und Methacrylsäure.

Als Polyole sind aromatische und besonders aliphatische und cycloaliphatische Polyole geeignet. Beispiele für aromatische Polyole sind Hydrochinon, 4,4'-Dihydroxydiphenyl, 2,2-Di(4-hydroxyphenyl)-propan, sowie Novolake und Resole. Beispiele für Polyoxide sind solche auf der Basis der genannten Polyole, besonders der aromatischen Polyole und Epichlorhydrin. Ferner sind auch Polymere und Copolymere, die Hydroxylgruppen in der Polymerkette oder in Seitengruppen enthalten, wie z. B. Polyvinylalkohol und Copolymere davon oder Polymethacrylsäurehydroxyalkylester oder Copolymere davon, als Polyole geeignet. Weitere geeignete Polyole sind Oligoester mit Hydroxylendgruppen.

Beispiele für aliphatische und cycloaliphatische Polyole sind Alkylendiole mit bevorzugt 2 bis 12 C-Atomen, wie Ethylenglykol, 1,2- oder 1,3-Propandiol, 1,2-, 1,3- oder 1,4-Butandiol, Pentandiol, Hexandiol, Octandiol,

Dodecandiol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Polyethylenglykole mit Molekulargewichten von bevorzugt 200 bis 1500, 1,3-Cyclopentandiol, 1,2-, 1,3- oder 1,4-Cyclohexandiol, 1,4-Dihydroxymethylcyclohexan, Glycerin, Tris-(β -hydroxyethyl)amin, Trimethyloläthan, Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Dipentaerythrit und Sorbit.

Die Polyole können teilweise oder vollständig mit einer oder verschiedenen ungesättigten Carbonsäuren verestert sein, wobei in Teilstern die freien Hydroxylgruppen modifiziert, z. B. verethert oder mit anderen Carbonsäuren verestert sein können. 5

Beispiele für Ester sind:

Trimethylolpropantriacyrat, Trimethyloläthantriacyrat, Trimethylolpropantrimethacrylat, Trimethyloläthantrimethacrylat, Tetramethylenglykoldimethacrylat, Triethylenglykoldimethacrylat, Tetraethylenglykoldiacrylat, Pentaerythritdiacyrat, Pentaerythrittriacyrat, Pentaerythrittetraacyrat, Dipentaerythritdiacyrat, Dipentaerythrittriacyrat, Dipentaerythrittetraacyrat, Dipentaerythritpentaacyrat, Dipentaerythrithexaacyrat, Tripentaerythritdiacyrat, Pentaerythritdimethacrylat, Pentaerythritmethacrylat, Dipentaerythritdimethacrylat, Dipentaerythrittetramethacrylat, Tripentaerythritoctamethacrylat, Pentaerythritdiitaconat, Dipentaerythrittritaconat, Dipentaerythritpentaaitaconat, Dipentaerythrithexaitaconat, Ethylenglykoldiacrylat, 1,3-Butandiol diacyrat, 1,3-Butandiol dimethacrylat, 1,4-Butandiol diitaconat, Sorbittriacyrat, Sorbittetraacyrat, Pentaerythrit-modifiziert-triacyrat, Sorbittetramethacrylat, Sorbitpentaacyrat, Sorbithexaacyrat, Oligoesteracrylate und -methacrylate, Glycerindi- und -triacyrat, 1,4-Cyclohexandiacyrat, Bisacrylate und Bismethacrylate von Polyethylenglykol mit Molekulargewicht von 200 bis 1500, oder Gemische davon. 10 15

Als Komponente (a) sind auch die Amide gleicher oder verschiedener ungesättigter Carbonsäuren von aromatischen, cycloaliphatischen und aliphatischen Polyaminen mit bevorzugt 2 bis 6, besonders 2 bis 4 Aminogruppen geeignet. Beispiele für solche Polyamine sind Ethylendiamin, 1,2- oder 1,3-Propylendiamin, 1,2-, 1,3- oder 1,4-Butylendiamin, 1,5-Pentylendiamin, 1,6-Hexylendiamin, Octylendiamin, Dodecylendiamin, 1,4-Diaminocyclohexan, Isophorondiamin, Phenylendiamin, Bisphenylendiamin, Di- β -aminoethylether, Diethylentriamin, Triethylentetramin, Di-(β -aminoethoxy)- oder Di-(β -aminopropoxy)ethan. Weitere geeignete Polyamine sind Polymere und Copolymere mit gegebenenfalls zusätzlichen Aminogruppen in der Seitenkette und Oligoamide mit Aminoendgruppen. Beispiele für solche ungesättigten Amide sind: 20 25

Methylen-bis-acrylamid, 1,6-Hexamethylen-bis-acrylamid, Diethylentriamin-tris-methacrylamid, Bis(methacrylamidopropoxy)-ethan, β -Methacrylamidoethylmethacrylat, N[(β -Hydroxyethoxy)ethyl]-acrylamid. Geeignete ungesättigte Polyester und Polyamide leiten sich z. B. von Maleinsäure und Diolen oder Diaminen ab. Die Maleinsäure kann teilweise durch andere Dicarbonsäuren ersetzt sein. Sie können zusammen mit ethylenisch ungesättigten Comonomeren, z. B. Styrol, eingesetzt werden. Die Polyester und Polyamide können sich auch von Dicarbonsäuren und ethylenisch ungesättigten Diolen oder Diaminen ableiten, besonders von länger-kettigen mit z. B. 6 bis 20 C-Atomen. Beispiele für Polyurethane sind solche, die aus gesättigten oder ungesättigten Diisocyanaten und ungesättigten bzw. gesättigten Diolen aufgebaut sind. 30 35

Polybutadien und Polyisopren und Copolymere davon sind bekannt. Geeignete Comonomere sind z. B. Olefine wie Ethylen, Propen, Buten, Hexen, (Meth)-Acrylate, Acrylnitril, Styrol oder Vinylchlorid. Polymere mit (Meth)-Acrylatgruppen in der Seitenkette sind ebenfalls bekannt. Es kann sich z. B. um Umsetzungsprodukte von Epoxidharzen auf Novolakbasis mit (Meth)Acrylsäure handeln, um Homo- oder Copolymere des Vinylalkohols oder deren Hydroxyalkylderivaten, die mit (Meth)Acrylsäure verestert sind, oder um Homo- und Copolymere von (Meth)-Acrylaten, die mit Hydroxyalkyl(meth)acrylaten verestert sind. 40

Die photopolymerisierbaren Verbindungen können alleine oder in beliebigen Mischungen eingesetzt werden. Bevorzugt werden Gemische von Polyol(Meth)Acrylaten verwendet.

Den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können auch Bindemittel zugesetzt werden, was besonders zweckmäßig ist, wenn es sich bei den photopolymerisierbaren Verbindungen um flüssige oder viskose Substanzen handelt. Die Menge des Bindemittels kann z. B. 5—95, vorzugsweise 10—90 und besonders 40—90 Gew.-% betragen, bezogen auf den Gesamtfestkörper. Die Wahl des Bindemittels erfolgt je nach dem Anwendungsgebiet und hierfür geforderter Eigenschaften wie Entwickelbarkeit in wässrigen und organischen Lösungsmittelsystemen, Adhäsion auf Substraten und Sauerstoffempfindlichkeit. 45 50

Geeignete Bindemittel sind z. B. Polymere mit einem Molekulargewicht von etwa 5000—2 000 000, bevorzugt 10000—1 000 000. Beispiele sind: Homo- und Copolymere Acrylate und Methacrylate, z. B. Copolymere aus Methylmethacrylat/Ethylacrylat/Methacrylsäure, Poly(methacrylsäurealkylester), Poly(acrylsäurealkylester); Celluloseester und -ether wie Celluloseacetat, Celluloseacetatbutyrat, Methylcellulose, Ethylcellulose; Polyvinylbutyral, Polyvinylformal, cyclisierter Kautschuk, Polyether wie Polyethylenoxid, Polypropylenoxid, Polytetrahydrofuran; Polystyrol, Polycarbonat, Polyurethan, chlorierte Polyolefine, Polyvinylchlorid, Copolymere aus Vinylchlorid/Vinylidenchlorid, Copolymere von Vinylidenchlorid mit Acrylnitril, Methylmethacrylat und Vinylacetat, Polyvinylacetat, Copoly(ethylen/vinylacetat), Polymere wie Polycaprolactam und Poly(hexamethylenadipamid), Polyester wie Poly(ethylenglykolteterephthalat) und Poly(hexamethylenglykolsuccinat). 55

Die ungesättigten Verbindungen können auch im Gemisch mit nicht-photopolymerisierbaren filmbildenden Komponenten verwendet werden. Diese können z. B. physikalisch trocknende Polymere bzw. deren Lösungen in organischen Lösemitteln sein, wie z. B. Nitrocellulose oder Celluloseacetobutyrate. Diese können aber auch chemisch bzw. thermisch härtbare Harze sein, wie z. B. Polyisocyanate, Polyepoxide oder Melaminharze. Die Mitverwendung von thermisch härtbaren Harzen ist für die Verwendung in sogenannten Hybrid-Systemen von Bedeutung, die in einer ersten Stufe photopolymerisiert werden und in einer zweiten Stufe durch thermische Nachbehandlung vernetzt werden. 60

Die photopolymerisierbaren Gemische können außer dem Photoinitiator verschiedene Additive enthalten. Beispiele hierfür sind thermische Inhibitoren, die eine vorzeitige Polymerisation verhindern sollen, wie z. B. Hydrochinon, Hydrochinonderivate, p-Methoxyphenol, β -Naphthol oder sterisch gehinderte Phenole wie z. B. 2,6-Di(tert-butyl)-p-kresol. Zur Erhöhung der Dunkellagerstabilität können z. B. Kupferverbindungen, wie Kupfer- 65

fernaphthenat, -stearat oder -octat, Phosphorverbindungen, wie z. B. Triphenylphosphin, Tributylphosphin, Triethylphosphit, Triphenylphosphit oder Tribenzylphosphit, quartäre Ammoniumverbindungen, wie z. B. Tetramethylaniliniumchlorid oder Trimethyl-benzylammoniumchlorid, oder Hydroxylaminderivate, wie z. B. N-Diethylhydroxylamin verwendet werden. Zwecks Ausschluß des Luftsauerstoffes während der Polymerisation kann man Paraffin oder ähnliche wachsartige Stoffe zusetzen, die bei Beginn der Polymerisation wegen mangelnder Löslichkeit im Polymeren an die Oberfläche wandern und eine transparente Oberflächenschicht bilden, die den Zutritt von Luft verhindert. Als Lichtschutzmittel können in geringer Menge UV-Absorber, wie z. B. solche vom Benzotriazol-, Benzophenon-, Oxalanilid- oder Hydroxyphenyl-s-triazin-Typ, zugesetzt werden. Noch besser ist der Zusatz von Lichtschutzmitteln, die UV-Licht nicht absorbieren, wie z. B. von sterisch gehinderten Aminen (HALS).

Zur Beschleunigung der Photopolymerisation können Amine zugesetzt werden, wie z. B. Triethanolamin, N-Methyl-diethanolamin, p-Dimethylaminobenzoesäure-ethylester oder Michlers Keton. Die Wirkung der Amine kann verstärkt werden durch den Zusatz von aromatischen Ketonen vom Typ des Benzophenons. Als Sauerstofffänger brauchbare Amine sind beispielsweise substituierte N,N-dialkylaniline, wie sie in der EP-A-339 841 beschrieben sind.

Eine Beschleunigung der Photopolymerisation kann weiterhin durch Zusatz von Photosensibilisatoren geschehen, welche die spektrale Empfindlichkeit verschieben bzw. verbreitern. Dies sind insbesondere aromatische Carbonylverbindungen wie z. B. Benzophenon-, Thioxanthon-, Anthrachinon- und 3-Acylcumarinderivate sowie 3-(Aroylmethylen)-thiazoline, aber auch Eosin-, Rhodanin- und Erythrosin-Farbstoffe. Unterstützt werden kann der Härtungsvorgang insbesondere von, z. B. mit TiO_2 pigmentierten Zusammensetzungen, auch durch Zugabe einer unter thermischen Bedingungen radikalbildenden Komponente wie z. B. einer Azoverbindung wie etwa 2,2'-Azobis(4-methoxy-2,4-dimethylvaleronitril) oder einer Peroxyverbindung wie etwa Hydroperoxid oder Peroxycarbonat, z. B. t-Butylhydroperoxid, wie z. B. in der EP-A 245 639 beschrieben.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können auch einen photoreduzierbaren Farbstoff, wie z. B. Xanthen-, Benzoxanthen, Benzothioxanthen, Thiazin-, Pyronin, Porphyrin- oder Acridinfarbstoffe, und/oder eine durch Strahlung spaltbare Trihalogenmethylverbindung enthalten. Ähnliche Zusammensetzungen sind beispielsweise in der EP-A-445 624 beschrieben.

Weitere übliche Zusätze sind — je nach Verwendungszweck — optische Aufheller, Füllstoffe, Pigmente, Farbstoffe, Netzmittel oder Verlaufhilfsmittel.

Zur Härtung dicker und pigmentierter Beschichtungen eignet sich der Zusatz von Mikro-Glaskugeln oder pulverisierter Glasfasern, wie z. B. im US-A-5 013 768 beschrieben.

Gegenstand der Erfindung sind auch Zusammensetzungen enthaltend als Komponente (a) mindestens eine in Wasser gelöste oder emulgierte ethylenisch ungesättigte photopolymerisierbare Verbindung.

Solche strahlungshärtbaren wäßrigen Prepolymerdispersionen sind in vielen Variationen im Handel erhältlich. Man versteht darunter eine Dispersion aus Wasser und mindestens einem darin dispergierten Prepolymeren. Die Konzentration des Wassers in diesen Systemen liegt z. B. bei 5 bis 80, insbesondere 30 bis 60 Gew.-%. Das strahlungshärtbare Prepolymere bzw. Prepolymerengemisch ist beispielsweise in Konzentrationen von 95 bis 20, insbesondere 70 bis 40 Gew.-% enthalten. In diesen Zusammensetzungen ist die Summe der für Wasser und Prepolymere genannten Prozentzahlen jeweils 100, die Hilfs- und Zusatzstoffe kommen, je nach Verwendungszweck in unterschiedlichen Mengen hinzu.

Bei den strahlungshärtbaren, in Wasser dispergierten, oft auch gelösten filmbildenden Prepolymeren handelt es sich um für wäßrige Prepolymerdispersionen an sich bekannte, durch freie Radikale initiiertbare mono- oder polyfunktionelle ethylenisch ungesättigte Prepolymere, die beispielsweise einen Gehalt von 0,01 bis 1,0 Mol pro 100 g Prepolymer an polymerisierbaren Doppelbindungen, sowie ein mittleres Molekulargewicht von z. B. mindestens 400, insbesondere von 500 bis 10 000 aufweisen. Je nach Anwendungszweck kommen jedoch auch Prepolymere mit höheren Molekulargewichten in Frage.

Es werden beispielsweise polymerisierbare C—C-Doppelbindungen enthaltende Polyester mit einer Säurezahl von höchstens 10, polymerisierbare C—C-Doppelbindungen enthaltende Polyether, hydroxylgruppenhaltige Umsetzungsprodukte aus einem mindestens zwei Epoxidgruppen pro Molekül enthaltenden Polyepoxid mit mindestens einer α,β -ethylenisch ungesättigten Carbonsäure, Polyurethan(meth-)acrylate sowie α,β -ethylenisch ungesättigte Acrylreste enthaltende Acrylpolymere verwendet, wie sie in der EP-A-12 339 beschrieben sind. Gemische dieser Prepolymeren können ebenfalls verwendet werden. In Frage kommen außerdem die in der EP-A-33 896 beschriebenen polymerisierbaren Prepolymere, bei denen es sich um Thioetheraddukte von polymerisierbaren Prepolymeren mit einem mittleren Molekulargewicht von mindestens 600, einem Carboxylgruppengehalt von 0,2 bis 15% und einem Gehalt von 0,01 bis 0,8 Mol polymerisierbarer C—C-Doppelbindungen pro 100 g Prepolymer handelt. Andere geeignete wäßrige Dispersionen auf Basis von speziellen (Meth-)Acrylsäurealkylester-Polymerisaten sind in der EP-A-41 125 beschrieben, geeignete in Wasser dispergierbare, strahlungshärtbare Prepolymere aus Urethanacrylaten sind der DE-A 29 36 039 zu entnehmen.

Als weitere Zusätze können diese strahlungshärtbaren wäßrigen Prepolymerdispersionen Dispergierhilfsmittel, Emulgatoren, Antioxidantien, Lichtstabilisatoren, Farbstoffe, Pigmente, Füllstoffe, z. B. Talkum, Gips, Kieselsäure, Rutil, Ruß, Zinkoxid, Eisenoxide, Reaktionsbeschleuniger, Verlaufsmittel, Gleitmittel, Netzmittel, Verdickungsmittel, Mattierungsmittel, Entschäumer und andere in der Lacktechnologie übliche Hilfsstoffe enthalten. Als Dispergierhilfsmittel kommen wasserlösliche hochmolekulare organische Verbindungen mit polaren Gruppen, wie z. B. Polyvinylalkohole, Polyvinylpyrrolidon oder Celluloseether in Frage. Als Emulgatoren können nicht-ionische, gegebenenfalls auch ionische Emulgatoren verwendet werden.

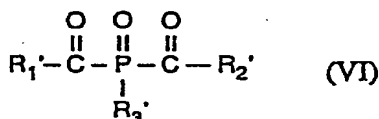
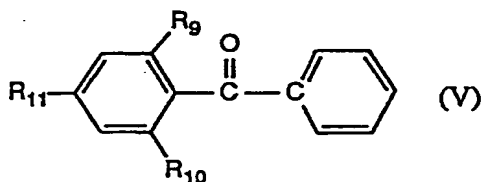
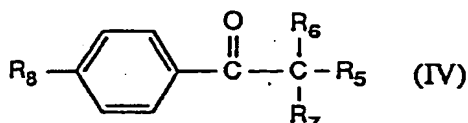
In bestimmten Fällen kann es von Vorteil sein, Gemische von zwei oder mehr der erfindungsgemäßen Photoinitiatoren zu verwenden. Selbstverständlich können auch Gemische mit bekannten Photoinitiatoren verwendet werden, z. B. Gemische mit Benzophenon, Acetophenonderivaten, wie beispielsweise α -Hydroxycy-

cloalkylphenylketonen, Dialkoxyacetophenonen, α -Hydroxy- oder α -Aminoacetophenonen, 4-Aroyl-1,3-Dioxolanen, Benzoinalkylethern und Benzilketalen, Monoacylphosphinoxiden, Bisacylphosphinoxiden oder Titanocenen.

Im Falle des Einsatzes der erfindungsgemäßen Photoinitiatoren in Hybridsystemen werden zusätzlich zu den erfindungsgemäßen radikalischen Härtern kationische Photoinitiatoren wie z. B. aromatische Sulfonium- oder Iodonium-Salze oder Cyclopentadienyl-aren-eisen(II)-Komplexsalze verwendet.

Die photopolymerisierbaren Zusammensetzungen enthalten den Photoinitiator oder das Photoinitiatorengemisch (b) zweckmäßig in einer Menge von 0,05 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Zusammensetzung.

Gegenstand der Erfindung sind auch Zusammensetzungen, worin die zusätzlichen Photoinitiatoren Verbindungen der Formel IV, V oder VI

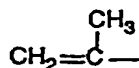


oder Mischungen von Verbindungen der Formeln (IV), (V) und/oder (VI) sind, worin

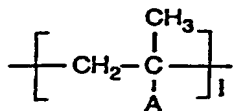
R_5 und R_6 unabhängig voneinander Wasserstoff, $\text{C}_1 - \text{C}_6$ -Alkyl, Phenyl, $\text{C}_1 - \text{C}_{16}$ -Alkoxy oder $-\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_q - \text{C}_1 - \text{C}_{16}$ -Alkyl, worin q für eine Zahl von 1–20 steht, bedeuten, oder R_5 und R_6 zusammen mit dem Kohlenstoffatom, an welches sie gebunden sind, einen Cyclohexylring bilden,

R_7 Hydroxy, $\text{C}_1 - \text{C}_{16}$ -Alkoxy oder $-\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_q - \text{C}_1 - \text{C}_{16}$ -Alkyl darstellt, wobei R_5 , R_6 und R_7 nicht alle gleichzeitig $\text{C}_1 - \text{C}_{16}$ -Alkoxy oder $-\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_q - \text{C}_1 - \text{C}_{16}$ -Alkyl bedeuten.

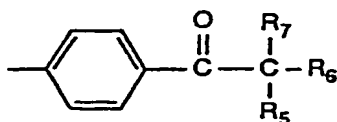
R_8 für Wasserstoff, $\text{C}_1 - \text{C}_{18}$ -Alkyl, $\text{C}_1 - \text{C}_{18}$ -Alkoxy, $-\text{OCH}_2\text{CH}_2 - \text{OR}_{12}$, eine Gruppe



oder eine Gruppe

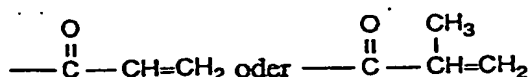


steht, worin 1 einen Wert von 2 bis 10 hat und A für den Rest



steht, und

R_9 , R_{10} und R_{11} unabhängig voneinander Wasserstoff oder Methyl sind, R_{12} Wasserstoff,



- 5 bedeutet,
 R₁' und R₂' unabhängig voneinander C₄—C₈-tertiär-Alkyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Phenyl, Naphthyl und Biphenyl bedeuten, wobei die Reste Cyclopentyl, Cyclohexyl, Phenyl, Naphthyl und Biphenyl unsubstituiert oder mit Halogen, C₁—C₄-Alkyl und/oder C₁—C₄-Alkoxy substituiert sind, oder R₁' und R₂' für einen S- oder N-haltigen 5- oder 6gliedrigen heterocyclischen Ring stehen und
- 10 R₃' C₁—C₁₈-Alkyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Phenyl, Naphthyl oder Biphenyl bedeutet, wobei die Reste Cyclopentyl, Cyclohexyl, Phenyl, Naphthyl und Biphenyl unsubstituiert oder mit Halogen, C₁—C₁₂-Alkyl und/oder C₁—C₁₂-Alkoxy substituiert sind, oder R₃' für einen S- oder N-haltigen 5- oder 6gliedrigen heterocyclischen Ring steht.
- 15 R₈ als C₁—C₁₈-Alkyl, R₆ und R₇ als C₁—C₆-Alkyl können die gleichen Bedeutungen haben wie für R₁ beschrieben, bis zur jeweiligen Anzahl der C-Atome.
 R₈ als C₁—C₁₈-Alkoxy bedeutet beispielsweise verzweigtes oder unverzweigtes Alkoxy wie z. B. Methoxy, Ethoxy, n-Propyloxy, iso-Propyloxy, n-Butyloxy, sec-Butyloxy, tert-Butyloxy, Pentyloxy, Hexyloxy, Heptyloxy, Octyloxy, 2,4,4-Trimethyl-pent-1-yloxy, 2-Ethylhexyloxy, Nonyloxy, Decyloxy, Dodecyloxy oder Octadecyloxy.
- 20 R₅, R₆ und R₇ als C₁—C₁₆-Alkoxy können die gleichen Bedeutungen haben wie für R₈ beschrieben, bis zur entsprechenden Anzahl der C-Atome, vorzugsweise sind sie Decyloxy, Methoxy und Ethoxy, insbesondere Methoxy und Ethoxy.
 Der Rest —O(CH₂CH₂O)_q—C₁—C₁₆-Alkyl steht für 1 bis 20 aufeinanderfolgende Ethylenoxid-Einheiten, deren Kette mit einem C₁—C₁₆-Alkyl beendet ist. Bevorzugt ist q 1 bis 10, z. B. 1 bis 8, insbesondere 1 bis 6. Vorzugsweise ist die Ethylenoxid-Einheiten-Kette mit einem C₁—C₁₀-, z. B. C₁—C₈-, insbesondere mit einem C₁—C₄-Alkyl terminiert.
- 25 R₁', R₂' und R₃' können beispielsweise die gleichen Bedeutungen haben, wie oben für R₁, R₂ und R₃ angegeben.
 Bevorzugt sind Zusammensetzungen, worin in der Formel (IV) R₆ und R₇ unabhängig voneinander C₁—C₆-Alkyl bedeuten, oder zusammen mit dem Kohlenstoffatom, an welches sie gebunden sind, einen Cyclohexyrling bilden und R₅ für Hydroxy steht.
- 30 Weitere bevorzugte Zusammensetzungen sind solche, worin der Anteil an Verbindungen der Formel (I) im Gemisch mit Verbindungen der Formeln (IV) und/oder (V) 5 bis 95%, bevorzugt 5 bis 50%, beträgt.
 Wichtig sind auch Zusammensetzungen worin in den Verbindungen der Formel (IV) R₆ und R₇ gleich sind und für Methyl stehen und R₅ Hydroxy oder i-Propoxy ist.
- 35 Ebenfalls bevorzugt sind Zusammensetzungen, enthaltend Verbindungen der Formel (I) und ein Gemisch von Verbindungen der Formel (V), in welchem Verbindungen der Formel (V) mit R₁₀ und R₁₁ gleich Wasserstoff und R₉ gleich Methyl zu 20% und Verbindungen der Formel (V) mit R₉, R₁₀ und R₁₁ gleich Methyl zu 80%, enthalten sind.
- 40 Interessant sind vor allen Dingen Zusammensetzungen wie oben beschrieben, welche Photoinitiatormischungen der Formeln (I), (IV) und/oder (V) enthalten, und bei Raumtemperatur flüssig sind.
 Bevorzugt sind Zusammensetzungen, enthaltend Verbindungen der Formel I und Verbindungen der Formel VI, worin R₁, R₂, R₁' und R₂' gleich sind.
- 45 Außerdem sind solche Zusammensetzungen bevorzugt, die Verbindungen der Formel I und der Formel VI enthalten worin R₃, R₄ und R₃' gleich sind.
 Die Herstellung der Verbindungen der Formeln (IV), (V) und (VI) ist allgemein bekannt und ein Teil der Verbindungen ist im Handel erhältlich. Die Herstellung von oligomeren Verbindungen der Formel (IV) ist beispielsweise in der EP-A-0161 463 beschrieben. Eine Beschreibung der Herstellung von Verbindungen der Formel (V) ist z. B. der EP-A-209 831 zu entnehmen. Die Herstellung der Verbindungen der Formel (VI) ist z. B. in EP-A 184095 offenbart.
- 50 Die photopolymerisierbaren Zusammensetzungen können für verschiedene Zwecke verwendet werden, beispielsweise als Druckfarbe, als Klarlack, als Weißlack, z. B. für Holz oder Metall, als Anstrichstoff, u. a. für Papier, Holz, Metall oder Kunststoff, als tageslichthärter Anstrich für Bauten- und Straßenmarkierung, für photographische Reproduktionsverfahren, für holographische Aufzeichnungsmaterialien, für Bildaufzeichnungsverfahren oder zur Herstellung von Druckplatten, die mit organischen Lösemitteln oder wäßrig-alkalisch entwickelbar sind, zur Herstellung von Masken für den Siebdruck, als Zahnfüllmassen, als Klebstoffe, als drucksensitive Klebstoffe, als Laminierharze, als Ätz- oder Permanentresists und als Lötstoppmasken für elektronische Schaltungen, zur Herstellung von dreidimensionalen Gegenständen durch Massenhärtung (UV-Härtung in transparenten Formen) oder nach dem Stereolithographie-Verfahren, wie es z. B. im US-Patent Nr. 4,575,330 beschrieben ist, zur Herstellung von Verbundwerkstoffen (z. B. styrolischen Polyestern, die gegebenenfalls Glasfasern und andere Hilfsstoffe enthalten können) und anderen dickschichtigen Massen, zur Beschichtung oder Versiegelung von elektronischen Teilen oder als Überzüge für optische Fasern.
- 60 Die erfindungsgemäßen Verbindungen können weiterhin als Initiatoren für Emulsionspolymerisationen, als Initiatoren einer Polymerisation für die Fixierung von Ordnungszuständen von flüssigkristallinen Mono- und Oligomeren, als Initiatoren für die Fixierung von Farbstoffen auf organischen Materialien, sowie zur Härtung von Pulverlacken verwendet werden.
- 65 In Lacken verwendet man häufig Gemische eines Prepolymeren mit mehrfach ungesättigten Monomeren, die außerdem noch ein einfach ungesättigtes Monomer enthalten. Das Prepolymere ist hierbei in erster Linie für die

Eigenschaften des Lackfilmes maßgebend, durch seine Variation kann der Fachmann die Eigenschaften des gehärteten Filmes beeinflussen. Das mehrfach ungesättigte Monomere fungiert als Vernetzer, das den Lackfilm unlöslich macht. Das einfach ungesättigte Monomere fungiert als reaktiver Verdünner, mit dessen Hilfe die Viskosität herabgesetzt wird, ohne ein Lösungsmittel verwendet werden muß.

Ungesättigte Polyesterharze werden meist in Zweikomponentensystemen zusammen mit einem einfach ungesättigten Monomer, vorzugsweise mit Styrol, verwendet. Für Photoresists werden oft spezifische Einkomponentensysteme verwendet, wie z. B. Polymaleinimide, Polychalkone oder Polyimide, wie sie z. B. in der DE-OS 23 08 830 beschrieben sind.

Die erfindungsgemäßen photohärtbaren Zusammensetzungen eignen sich z. B. als Beschichtungsstoffe für Substrate aller Art, z. B. Holz, Textilien, Papier, Keramik, Glas, Kunststoffe wie Polyester, Polyethylenterephthalat, Polyolefine oder Celluloseacetat, insbesondere in Form von Filmen, sowie Metalle wie Al, Cu, Ni, Fe, Zn, Mg oder Co und GaAs, Si oder SiO₂, auf denen eine Schutzschicht oder durch bildmäßiges Belichten eine Abbildung aufgebracht werden soll.

Die Beschichtung der Substrate kann erfolgen, indem man eine flüssige Zusammensetzung, eine Lösung oder Suspension auf das Substrat aufbringt. Die Wahl des Lösungsmittels und die Konzentration richten sich hauptsächlich nach der Art der Zusammensetzung und nach dem Beschichtungsverfahren. Das Lösungsmittel soll inert sein, d. h. es soll mit den Komponenten keine chemische Reaktion eingehen, und es soll bei der Trocknung nach dem Beschichten wieder entfernt werden können. Geeignete Lösungsmittel sind z. B. Ketone, Ether und Ester, wie Methylethylketon, Isobutylmethylketon, Cyclopentanon, Cyclohexanon, N-Methylpyrrolidon, Dioxan, Tetrahydrofuran, 2-Methoxyethanol, 2-Ethoxyethanol, 1-Methoxy-2-propanol, 1,2-Dimethoxyethan, Essigsäureethylester, Essigsäure-n-butylester und 3-Ethoxy-propionsäureethylester.

Die Lösung wird mittels bekannter Beschichtungsverfahren gleichförmig auf ein Substrat aufgebracht, z. B. durch Schleudern, Tauchen, Rakelbeschichtung, Vorhanggießverfahren, Aufpinseln, Sprühen, speziell durch elektrostatisches Sprühen und Reverse-Roll-Beschichtung. Es ist auch möglich, die lichtempfindliche Schicht auf einen temporären, flexiblen Träger zu bringen und dann durch Schichtübertragung via Lamination das endgültige Substrat, z. B. eine kupferkaschierte Leiterplatte, zu beschichten.

Die Auftragsmenge (Schichtdicke) und Art des Substrates (Schichtträger) sind abhängig vom gewünschten Applikationsgebiet. Der Schichtdickenbereich umfaßt im allgemeinen Werte von ca. 0,1 µm bis mehr als 10 µm.

Die erfindungsgemäßen strahlungsempfindlichen Zusammensetzungen finden Anwendung als Negativresists, die eine sehr hohe Lichtempfindlichkeit aufweisen und schwellungsfrei in wäßrig-alkalischem Medium entwickelt werden können. Sie eignen sich als Photoresists für die Elektronik (Galvanoresist, Ätzresist, Lötstopresist), die Herstellung von Druckplatten, wie Offsetdruckplatten oder Siebdruckformen, den Einsatz beim Formteillätzen oder den Einsatz als Mikroresist bei der Herstellung integrierter Schaltkreise. Dementsprechend unterschiedlich sind die möglichen Schichtträger und die Verarbeitungsbedingungen der beschichteten Substrate.

Für photographische Informationsaufzeichnungen dienen z. B. Folien aus Polyester, Celluloseacetat oder mit Kunststoff beschichtete Papiere; für Offsetdruckformen speziell behandeltes Aluminium, für die Herstellung gedruckter Schaltungen kupferkaschierte Lamine und für die Herstellung von integrierten Schaltkreisen Siliziumwafer. Die Schichtdicken für photographische Materialien und Offsetdruckformen betragen in der Regel ca. 0,5 µm bis 10 µm, für gedruckte Schaltungen 0,4 µm bis ca. 2 µm.

Nach dem Beschichten der Substrate wird das Lösungsmittel in der Regel durch Trocknen entfernt, und es resultiert eine Schicht des Photoresists auf dem Träger.

Der Begriff "bildmäßige" Belichtung beinhaltet sowohl die Belichtung durch eine Photomaske, die ein vorbestimmtes Muster enthält, beispielsweise ein Diapositiv, die Belichtung durch einen Laserstrahl, der beispielsweise computergesteuert über die Oberfläche des beschichteten Substrates bewegt wird und auf diese Weise ein Bild erzeugt, sowie die Bestrahlung mit computergesteuerten Elektronenstrahlen.

Nach der bildmäßigen Belichtung des Materials und vor der Entwicklung kann es vorteilhaft sein, für kürzere Zeit eine thermische Behandlung durchzuführen. Dabei werden nur die belichteten Teile thermisch gehärtet. Die angewandten Temperaturen liegen im allgemeinen bei 50–150°C, bevorzugt bei 80–130°C; die Zeit für die thermische Behandlung liegt in der Regel zwischen 0,25 und 10 Minuten.

Die photohärtbare Zusammensetzung kann weiterhin in einem Verfahren zur Herstellung von Druckformen oder Photoresists wie es z. B. in der DE-A 40 13 358 beschrieben wird verwendet werden. Darin wird die Zusammensetzung vor, zugleich mit oder nach der bildmäßigen Bestrahlung kurzzeitig mit sichtbarem Licht einer Wellenlänge von mindestens 400 nm ohne Maske belichtet.

Nach der Belichtung und gegebenenfalls thermischen Behandlung werden die unbelichteten Stellen des Photolacks in an sich bekannter Weise mit einem Entwickler entfernt.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen sind — wie schon erwähnt — wäßrig-alkalisch entwickelbar. Geeignete wäßrig-alkalische Entwickler-Lösungen sind insbesondere wäßrige Lösungen von Tetraalkylammoniumhydroxiden oder von Alkalimetallsilikaten, -phosphaten, -hydroxiden und -carbonaten. Diesen Lösungen können gegebenenfalls noch kleinere Mengen an Netzmitteln und/oder organischen Lösungsmitteln zugesetzt sein. Typische organische Lösungsmittel, die den Entwicklerflüssigkeiten in kleinen Mengen zugesetzt werden können, sind beispielsweise Cyclohexanon, 2-Ethoxyethanol, Toluol, Aceton sowie Mischungen solcher Lösungsmittel.

Große Bedeutung hat die Photohärtung für Druckfarben, da die Trocknungszeit des Bindemittels ein maßgeblicher Faktor für die Produktionsgeschwindigkeit graphischer Erzeugnisse ist und in der Größenordnung von Bruchteilen von Sekunden liegen soll. Insbesondere für den Siebdruck sind UV-härtbare Farben von Bedeutung.

Gut geeignet sind die erfindungsgemäßen Gemische — wie oben bereits erwähnt — auch zur Herstellung von Druckplatten. Hierbei werden z. B. Gemische von löslichen linearen Polyamiden oder Styrol/Butadien bzw. Styrol/Isopren Kautschuk, Polyacrylaten oder Polymethylmethacrylaten mit Carboxyl-Gruppen, Polyvinylalko-

holen oder Urethanacrylaten mit photopolymerisierbaren Monomeren, beispielsweise Acryl- bzw. Methacrylamiden oder Acryl- bzw. Methacrylestern, und einem Photoinitiator verwendet. Filme und Platten aus diesen Systemen (naß oder trocken) werden über das Negativ (oder Positiv) der Druckvorlage belichtet und die ungehärteten Teile anschließend mit einem geeigneten Lösemittel eluiert.

Ein weiteres Einsatzgebiet der Photohärtung ist die Metallbeschichtung, beispielsweise bei der Lackierung von Blechen und Tuben, Dosen oder Flaschenverschlüssen, sowie die Photohärtung auf Kunststoffbeschichtungen, beispielsweise von Fußboden- oder Wandbelägen auf PVC-Basis.

Beispiele für die Photohärtung von Papierbeschichtungen sind die farblose Lackierung von Etiketten, Schallplattenhüllen oder Buchumschlägen.

Ebenfalls interessant ist die Verwendung der erfindungsgemäßen Verbindungen zur Härtung von Formteilen aus Verbundmassen. Die Verbundmasse besteht aus einem selbsttragenden Matrixmaterial, z. B. einem Glasfasergewebe, das mit der lichterhärtenden Formulierung durchtränkt wird. Mit den erfindungsgemäßen Verbindungen hergestellte Formteile aus Verbundmassen erreichen eine hohe mechanische Stabilität und Widerstandsfähigkeit. Die erfindungsgemäßen Verbindungen sind als Photohärtner in Form-, Tränk- und Überzugsmassen, wie sie beispielsweise in der EP-A-7086 beschrieben sind, einsetzbar.

Wichtig ist auch die Verwendung von photohärtbaren Zusammensetzungen für Abbildungsverfahren und zur optischen Herstellung von Informationsträgern. Hierbei wird — wie oben bereits beschrieben — die auf dem Träger aufgetragene Schicht (naß oder trocken) durch eine Photomaske mit UV oder sichtbarem Licht bestrahlt und die unbelichteten Stellen der Schicht durch Behandlung mit einem Lösemittel (=Entwickler) entfernt. Das Aufbringen der photohärtbaren Schicht kann auch im Elektroabscheidungsverfahren auf Metall geschehen. Die belichteten Stellen sind vernetzt-polymer und dadurch unlöslich und bleiben auf dem Träger stehen. Bei entsprechender Anfärbung entstehen sichtbare Bilder. Ist der Träger eine metallisierte Schicht, so kann das Metall nach dem Belichten und Entwickeln an den unbelichteten Stellen weggeätzt oder durch Galvanisieren verstärkt werden. Auf diese Weise lassen sich gedruckte elektronische Schaltungen und Photoresists herstellen.

Die Lichtempfindlichkeit der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen reicht in der Regel vom UV-Gebiet (ca. 200 nm) bis ca. 600 nm und umspannt somit einen sehr breiten Bereich. Geeignete Strahlung enthält z. B. Sonnenlicht oder Licht, aus künstlichen Lichtquellen. Als Lichtquellen kommen daher eine große Anzahl der verschiedensten Typen zur Anwendung. Es sind sowohl Punktquellen als auch flächenförmige Strahler (Lampenteppiche) geeignet. Beispiele sind: Kohlelichtbogenlampen, Xenon-Lichtbogenlampen, Quecksilbermitteldruck-, -hochdruck- und -niederdruckstrahler, gegebenenfalls mit Metall-Halogeniden dotiert (Metall-Halogenlampen), mikrowellenangeregte Metaldampf lampen, Excimer Lampen, superaktinische Leuchtstoffröhren, Fluoreszenz lampen, Argonglühlampen, Elektronenblitzlampen, photographische Flutlichtlampen, Elektronenstrahlen und Röntgenstrahlen, erzeugt mittels Synchrotronen oder Laser-Plasma. Der Abstand zwischen Lampe und erfindungsgemäßem zu belichtendem Substrat kann je nach Anwendungszweck und Lampentyp bzw. -stärke variieren, z. B. zwischen 2 cm bis 150 cm. Speziell geeignet sind Laserlichtquellen, z. B. Excimer-Laser, wie Krypton-F-Laser zur Belichtung bei 248 nm. Auch Laser im sichtbaren Bereich können eingesetzt werden. Hier ist die hohe Empfindlichkeit der erfindungsgemäßen Materialien sehr vorteilhaft. Nach dieser Methode können gedruckte Schaltungen in der Elektronikindustrie, lithographische Offsetdruckplatten oder Reliefdruckplatten sowie photographische Bildaufzeichnungsmaterialien hergestellt werden.

Unter Tageslicht bzw. tageslichtäquivalenten Lichtquellen ist Strahlung der Wellenlänge 300—500 nm zu verstehen. Zur Härtung muß dabei insbesondere Strahlung der Wellenlänge 400—450 nm vorhanden sein. Im Gegensatz zur üblichen UV-Härtung mit Strahlung hoher Intensität wird bei der Härtung mit Tageslicht die Härtung durch Einwirkung von Strahlung geringerer Intensität über einen längeren Zeitraum erreicht. Solche Strahlung ist beispielsweise Sonnenlicht, sowie dem Tageslicht äquivalente Strahlungsquellen. Sonnenlicht unterscheidet sich von dem Licht der üblicherweise in der UV-Härtung gebräuchlichen künstlichen Strahlungsquellen hinsichtlich seiner spektralen Zusammensetzung und der Intensität. Die Absorptionscharakteristika und die Radikalbildungseigenschaften erfindungsgemäßen Bisacylphosphinoxide sind in besonderer Weise geeignet, das Sonnenlicht als natürliche Strahlungsquelle für die Härtung auszunutzen.

Die erfindungsgemäßen Bisacylphosphinoxide ergeben innerhalb von 1—30, insbesondere 1—15 Minuten klebfreie Oberflächen bei der Bestrahlung mit Tageslicht bzw. tageslichtäquivalenten Lichtquellen. Die Bestrahlungsstärken der für die Härtung nutzbaren Strahlung liegen dabei im Bereich von 25—35 W/cm². Unter tageslichtäquivalenten künstlichen Lichtquellen, wie sie zur Härtung der erfindungsgemäßen Verbindungen verwendet werden können, sind Strahler geringer Intensität wie etwa bestimmte Leuchtstofflampen, z. B. die TL03, TL05 oder TL09 Philips Spezial-Leuchtstofflampen, zu verstehen.

Gegenstand der Erfindung ist ebenfalls die Verwendung von Verbindungen der Formel I zur Härtung von Formteilen aus Verbundmassen, sowie ein Verfahren zur Härtung von Formteilen aus Verbundmassen mit den oben definierten Verbindungen der Formel I.

Erfindungsgegenstand ist auch die Verwendung der erfindungsgemäßen Zusammensetzung zur Herstellung von Anstrichstoffen, insbesondere Weißlacken für Holz- und Metallanstriche oder Klarlacken, zur Herstellung von buntpigmentierten Lacken, zur Herstellung von klaren oder pigmentierten wäßrigen Dispersionen, zur Herstellung von Druckfarben, zur Herstellung von dreidimensionalen Gegenständen durch Massenhärtung oder Stereolithographie, zur Herstellung von Zahnfüllmassen, zur Herstellung von Verbundwerkstoffen, zur Herstellung von Druckplatten, zur Herstellung von Masken für den Siebdruck, zur Herstellung von Photoresists für gedruckte elektronische Schaltungen, zur Herstellung von Klebstoffen, als Überzug für optische Fasern oder als Beschichtung oder Versiegelung von elektronischen Bauteilen.

Gegenstand der Erfindung ist auch ein Verfahren zur Photopolymerisation von Verbindungen mit ethylenisch ungesättigten Doppelbindungen, dadurch gekennzeichnet, daß man eine wie oben beschriebene Zusammensetzung mit Licht im Bereich von 200 bis 600 nm bestrahlt.

Erfindungsgemäß wird dieses Verfahren auch zur Herstellung von Anstrichstoffen, insbesondere Weißlacken für Holz- und Metallanstriche oder Klarlacken, zur Herstellung von Anstrichstoffen für tageslichthärtbare Bautenanstriche und Straßenmarkierungen, zur Herstellung von Verbundwerkstoffen, zur Herstellung von Druckplatten, zur Herstellung von Masken für den Siebdruck, zur Herstellung von Photoresists für gedruckte elektronische Schaltungen, zur Herstellung von Klebstoffen, zur Herstellung von Überzügen für optische Fasern, zur Herstellung von Beschichtungen oder Versiegelungen von elektronischen Bauteilen, sowie zur Methode der Massenhärtung oder Stereolithographie, verwendet.

Ebenfalls Gegenstand der Erfindung ist ein beschichtetes Substrat, das auf mindestens einer Oberfläche mit einer wie oben beschriebenen gehärteten Zusammensetzung beschichtet ist, sowie ein Verfahren zur photographischen Herstellung von Reliefabbildungen, in welchem ein beschichtetes Substrat bildmäßig belichtet wird und danach die unbelichteten Anteile mit einem Lösemittel entfernt werden.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen weisen eine gute Hydrolysestabilität auf. Ein weiterer Vorteil ist, daß sie sich in den zu polymerisierenden Mischungen sehr gut lösen lassen und nur eine sehr geringe Flüchtigkeit aufweisen. Die Vergilbungswerte der mit den erfindungsgemäßen Verbindungen gehärteten Zusammensetzungen sind gering und es werden Oberflächen mit guten Glanzwerten erhalten. Die erfindungsgemäßen Verbindungen eignen sich auch sehr gut zur Härtung von dickeren pigmentierten Schichten.

Die nachfolgenden Beispiele erläutern die Erfindung weiter. Angaben in Teilen oder Prozenten beziehen sich, ebenso wie in der übrigen Beschreibung und in den Patentansprüchen, auf das Gewicht, sofern nichts anderes angegeben ist.

Beispiel 1

Herstellung von 1,2-Bis(2,4-dipentoxyphenyl)-1,2-bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)diphosphinoxid

Zu einer Lösung aus 5 g (0,011 mol) 1,2-Bis(2,4-dipentoxyphenyl)-1,2-bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)diphosphin in 50 ml Methylenchlorid werden portionsweise 5,9 g (0,022 mol) Wasserstoffperoxid-Harnstoffaddukt gegeben. Nach 2 Stunden Rühren bei 20–30°C wird die Reaktionssuspension über [®]Hyflo klar filtriert und am Rotationsverdampfer eingedunstet. Nach Reinigung mittels Chromatographie (Laufmittel: Hexan/Essigsäureethylester 9 : 1) werden 21 g (38,9% d. Theorie) der Titelverbindung als gelbes Harz erhalten. Im ³¹P-NMR Spektrum, gemessen in CD₃CN gegen H₃PO₄ als Standard werden die Verschiebungswerte 32,4 ppm und 33,0 ppm erhalten.

Beispiel 2

UV-Härtung eines Weißlackes

Ein UV-härtbarer Weißlack wird hergestellt durch Mischen von

67,5 Teilen Polyesteracrylat Oligomer ([®]Ebecryl 830, UCB, Belgien)

5,0 Teilen Hexandioldiacrylat

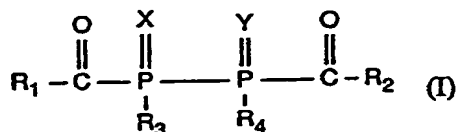
2,5 Teilen Trimethylolpropantriacrylat

25,0 Teilen Rutil-Titandioxid ([®]R-TC2, Tioxide, Frankreich).

Der Photoinitiator aus Beispiel 1 wird dieser Formulierung in einer Konzentration von 2 Gew.-% eingearbeitet. Der Lack wird mit einer 100 µm Spaltrakel auf ein coil-coated Aluminiumblech aufgetragen und anschließend unter einer 80 W/cm Mitteldruck-Quecksilberlampe (Typ Hanovia, USA) gehärtet.

Patentansprüche

1. Verbindungen der Formel I



worin

X und Y unabhängig voneinander Sauerstoff oder Schwefel bedeuten,

R₁ und R₂ unabhängig voneinander C₄–C₆-tertiär-Alkyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Phenyl, Naphthyl und Biphenyl bedeuten, wobei die Reste Cyclopentyl, Cyclohexyl, Phenyl, Naphthyl und Biphenyl unsubstituiert oder mit Halogen, C₁–C₄-Alkyl und/oder C₁–C₄-Alkoxy substituiert sind, oder R₁ und R₂ für einen S- oder N-haltigen 5- oder 6gliedrigen heterocyclischen Ring stehen,

R₃ und R₄ unabhängig voneinander C₁–C₁₈-Alkyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Phenyl, Phenyl(C₁–C₄-Alkyl), Naphthyl oder Biphenyl bedeuten, wobei die Reste Cyclopentyl, Cyclohexyl, Phenyl, Phenyl(C₁–C₄-Alkyl), Naphthyl und Biphenyl unsubstituiert oder mit Halogen, C₁–C₁₂-Alkyl und/oder C₁–C₁₂-Alkoxy substituiert sind, oder R₃ und R₄ für einen S- oder N-haltigen 5- oder 6gliedrigen heterocyclischen Ring stehen.

2. Verbindungen nach Anspruch 1, worin R_1 und R_2 unabhängig voneinander C_4 – C_8 -tertiär-Alkyl, unsubstituiertes oder ein- bis vierfach mit Halogen C_1 – C_4 -Alkyl und/oder C_1 – C_4 -Alkoxy substituiertes Phenyl bedeuten.

3. Verbindungen nach Anspruch 1, worin R_1 und R_2 unabhängig voneinander unsubstituiertes oder ein- bis vierfach mit Halogen, C_1 – C_4 -Alkyl und/oder C_1 – C_4 -Alkoxy substituiertes Phenyl bedeuten.

4. Verbindungen nach Anspruch 1, worin R_3 und R_4 unabhängig voneinander C_1 – C_{12} -Alkyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, unsubstituiertes oder ein- bis vierfach mit Halogen, C_1 – C_8 -Alkyl und/oder C_1 – C_{12} -Alkoxy substituiertes Phenyl oder unsubstituiertes oder ein- bis vierfach mit Halogen, C_1 – C_8 -Alkyl und/oder C_1 – C_{12} -Alkoxy substituiertes Benzyl darstellen.

5. Verbindungen nach Anspruch 1, worin R_3 und R_4 unabhängig voneinander C_4 – C_{12} -Alkyl, Cyclohexyl, unsubstituiertes oder ein- bis vierfach mit C_1 – C_8 -Alkyl und/oder C_1 – C_{12} -Alkoxy substituiertes Phenyl bedeuten.

6. Verbindungen nach einem der Ansprüche 1–5, worin R_1 und R_2 gleich sind.

7. Verbindungen nach einem der Ansprüche 1–6, worin R_3 und R_4 gleich sind.

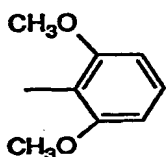
8. Verbindungen nach Anspruch 3, worin R_1 und R_2 in 2,6- oder 2,4,6-Position substituiertes Phenyl bedeuten.

9. Verbindungen nach Anspruch 3, worin R_1 und R_2 mit C_1 – C_4 -Alkyl substituiertes Phenyl bedeuten.

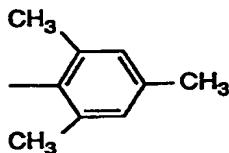
10. Verbindungen nach Anspruch 3, worin R_1 und R_2 mit C_1 – C_4 -Alkoxy substituiertes Phenyl bedeuten.

11. Verbindungen nach Anspruch 5, worin R_3 und R_4 C_4 – C_8 -Alkyl, Cyclohexyl, unsubstituiertes Phenyl oder ein- bis dreifach mit C_1 – C_8 -Alkyl und/oder C_1 – C_8 -Alkoxy substituiertes Phenyl bedeuten.

12. Verbindungen nach Anspruch 8, worin R_1 und R_2 eine Gruppe der Formel II oder III darstellen



(II)

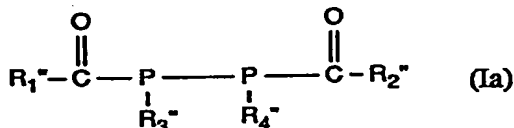


(III)

13. Verbindungen nach einem der Ansprüche 1–12, worin X und Y gleich sind.

14. Verbindungen nach einem der Ansprüche 1–13, worin X und Y für Sauerstoff stehen.

15. Verbindungen der Formel Ia



worin

R_1'' und R_2'' unabhängig voneinander C_4 – C_8 -tertiär-Alkyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Phenyl, Naphthyl und Biphenyl bedeuten, wobei die Reste Cyclopentyl, Cyclohexyl, Phenyl, Naphthyl und Biphenyl unsubstituiert oder mit Halogen, C_1 – C_4 -Alkyl und/oder C_1 – C_4 -Alkoxy substituiert sind, oder R_1 und R_2 für einen S- oder N-haltigen 5- oder 6gliedrigen heterocyclischen Ring stehen,

R_3'' und R_4'' unabhängig voneinander C_1 – C_{18} -Alkyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Phenyl, Phenyl(C_1 – C_4 -Alkyl), Naphthyl oder Biphenyl bedeuten, wobei die Reste Cyclopentyl, Cyclohexyl, Phenyl, Phenyl(C_1 – C_4 -Alkyl), Naphthyl und Biphenyl unsubstituiert oder mit Halogen, C_1 – C_{12} -Alkyl und/oder C_1 – C_{12} -Alkoxy substituiert sind, oder R_3' und R_4'' für einen S- oder N-haltigen 5- oder 6gliedrigen heterocyclischen Ring stehen, mit der Maßgabe, daß, wenn R_1'' , R_2'' , R_3'' und R_4'' für gleiche Reste stehen oder R_1'' und R_2'' gleiche Reste bedeuten und gleichzeitig R_3'' und R_4'' gleiche Reste bedeuten, R_1'' , R_2'' , R_3'' und R_4'' weder Phenyl noch tert-Butyl sind.

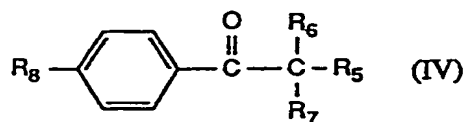
16. Photopolymerisierbare Zusammensetzung enthaltend

(a) mindestens eine ethylenisch ungesättigte photopolymerisierbare Verbindung und

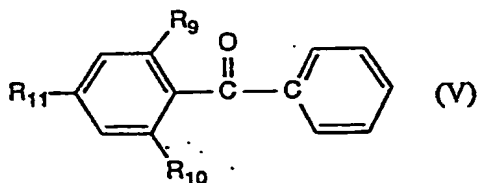
(b) als Photoinitiator mindestens eine Verbindung der Formel I wie in Anspruch 1 definiert.

17. Zusammensetzung nach Anspruch 16 enthaltend neben der Komponente (b) noch andere Photoinitiatoren und/oder weitere Additive.

18. Zusammensetzung nach Anspruch 17, worin die zusätzlichen Photoinitiatoren Verbindungen der Formeln IV, V oder VI

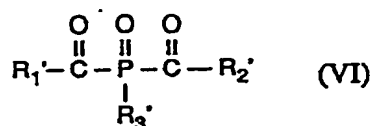


5



10

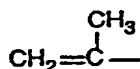
15



20

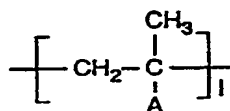
oder Mischungen von Verbindungen der Formeln (IV), (V) und/oder (VI) sind, worin
 R_5 und R_6 unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1-C_6 -Alkyl, Phenyl, C_1-C_{16} -Alkoxy oder
 $-\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_q-\text{C}_1-\text{C}_{16}$ -Alkyl, worin q für eine Zahl von 1–20 steht, bedeuten, oder R_5 und R_6 zusammen
mit dem Kohlenstoffatom, an welches sie gebunden sind, einen Cyclohexylring bilden,
 R_7 Hydroxy, C_1-C_{16} -Alkoxy oder $-\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_q-\text{C}_1-\text{C}_{16}$ -Alkyl darstellt, wobei R_5 , R_6 und R_7 nicht alle
gleichzeitig C_1-C_{16} -Alkoxy oder $-\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_q-\text{C}_1-\text{C}_{16}$ -Alkyl bedeuten.
 R_8 für Wasserstoff, C_1-C_{18} -Alkyl, C_1-C_{18} -Alkoxy, $-\text{OCH}_2\text{CH}_2-\text{OR}_{12}$, eine Gruppe

30



35

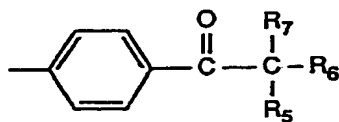
oder eine Gruppe



40

steht, worin 1 einen Wert von 2 bis 10 hat, und A für den Rest

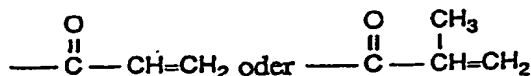
45



50

steht, und
 R_9 , R_{10} und R_{11} unabhängig voneinander Wasserstoff oder Methyl sind,
 R_{12} Wasserstoff,

55



60

bedeutet,
 R_1' und R_2' unabhängig voneinander C_4-C_8 -tertiär-Alkyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Phenyl, Naphthyl und
Biphenyl bedeuten, wobei die Reste Cyclopentyl, Cyclohexyl, Phenyl, Naphthyl und Biphenyl unsubstituiert
oder mit Halogen, C_1-C_4 -Alkyl und/oder C_1-C_4 -Alkoxy substituiert sind, oder R_1' und R_2' für einen S-
oder N-haltigen 5- oder 6gliedrigen heterocyclischen Ring stehen und
 R_3' C_1-C_{18} -Alkyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Phenyl, Phenyl(C_1-C_4 -Alkyl), Naphthyl oder Biphenyl bedeuten

65

tet, wobei die Reste Cyclopentyl, Cyclohexyl, Phenyl, Phenyl(C₁—C₄-Alkyl), Naphthyl und Biphenyl unsubstituiert oder mit Halogen,

C₁—C₁₂-Alkyl und/oder C₁—C₁₂-Alkoxy substituiert sind, oder R₃' für einen S- oder N-haltigen 5- oder 6gliedrigen heterocyclischen Ring steht.

19. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 16—18, enthaltend 0,05—15, insbesondere 0,1—5 Gew.-% der Komponente (13), bezogen auf die Zusammensetzung.

20. Verwendung von in Anspruch 1 definierten Verbindungen der Formel I als Photoinitiatoren für die Photopolymerisation ethylenisch ungesättigter Verbindungen.

21. Verfahren zur Photopolymerisation von Verbindungen mit ethylenisch ungesättigten Doppelbindungen, dadurch gekennzeichnet, daß eine Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 16—19 mit Licht im Bereich von 200 bis 600 nm bestrahlt wird.

22. Verwendung einer Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 16—19 zur Herstellung von Anstrichstoffen, insbesondere Weißlacke für Holz- und Metallanstriche oder Klarlacken, zur Herstellung von buntpigmentierten Lacken, zur Herstellung von klaren oder pigmentierten wäßrigen Dispersionen, zur Herstellung von Druckfarben, zur Herstellung von dreidimensionalen Gegenständen durch Massenhärtung oder Stereolithographie, zur Herstellung von Druckplatten, zur Herstellung von Masken für den Siebdruck, zur Herstellung von Photoresists für gedruckte elektronische Schaltungen, zur Herstellung von Klebstoffen, als Überzug für optische Fasern oder als Beschichtung oder Versiegelung von elektronischen Bauteilen.

23. Verfahren nach Anspruch 21 zur Herstellung von Anstrichstoffen, insbesondere Weißlacken für Holz- und Metallanstriche oder Klarlacken, zur Herstellung von Anstrichstoffen für tageslichthärtbare Bautenanstriche und Straßenmarkierungen, zur Herstellung von Druckplatten, zur Herstellung von Masken für den Siebdruck, zur Herstellung von Photoresists für gedruckte elektronische Schaltungen, zur Herstellung von Klebstoffen, zur Herstellung von Überzügen für optische Fasern, zur Herstellung von Beschichtungen oder Versiegelungen von elektronischen Bauteilen.

24. Verfahren nach Anspruch 21, das nach der Methode der Massenhärtung oder Stereolithographie durchgeführt wird.

25. Beschichtetes Substrat, das auf mindestens einer gehärteten Oberfläche mit einer Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 16—19 beschichtet ist.

26. Verfahren zur photographischen Herstellung von Reliefabbildungen, in welchem ein beschichtetes Substrat nach Anspruch 25 bildmäßig belichtet wird und danach die unbelichteten Anteile mit einem Lösungsmittel entfernt werden.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☒ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☒ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.